

N° D'ORDRE :

10

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. A. GUYOT

Chef des Travaux chimiques à la Faculté des Sciences de Nancy (Institut Chimique).

1^{re} THÈSE. — ETUDE DE QUELQUES HOMOLOGUES DE LA DIPHÉNYLANTHRONE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Mars 1896, devant la Commission d'examen.

MM. HALLER, *Président.*

GUNTZ,
BLONDLOT, } *Examineurs.*

NANCY

IMPRIMERIE IOCHUM, 13, RUE DE SERRE

—
1896

N^o D'ORDRE :

10

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

M. A. GUYOT

Chef des Travaux chimiques à la Faculté des Sciences de Nancy (Institut Chimique).

1^{re} THÈSE. — ETUDE DE QUELQUES HOMOLOGUES DE LA DIPHÉNYLANTHRONE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 19 Mars 1896, devant la Commission d'examen.

MM. HALLER, *Président*.

GUNTZ, {
BLONDLOT, { *Examineurs*.

NANCY

IMPRIMERIE IOCHUM, 13, RUE DE SERRE

—
1896

ACADÉMIE DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

	MM.	
DOYEN	BICHAT	Physique.
	LE MONNIER, Professeur . .	Botanique.
	FLOQUET	Mathématiques pures.
	FRIANT	Zoologie.
	THOULET	Minéralogie.
PROFESSEURS	HALLER	Chimie organique.
	MOLK	Mathématiques appliquées.
	ARTH	Chimie industrielle.
	PETIT	Chimie agricole.
	BLONDLOT	Physique.
PROFESSEURS ADJOINTS.	GUNTZ	Chimie minérale.
	VOGT	Mathématiques.
	CUENOT	Zoologie.
CHARGÉS DE COURS . . .	NICKLÈS	Géologie.
	MILLOT	Météorologie.
	DE TANNENBERG	Mathématiques.
MAITRES DE CONFÉREN-	PERREAU	Physique.
CES	MULLER	Chimie.
	GAIN	Botanique.
SECRÉTAIRE	GEORGEL.	

A MON PÈRE, A MA MÈRE

A MON MAITRE

M. A. HALLER,

MEMBRE CORRESPONDANT DE L'INSTITUT,
DIRECTEUR DE L'INSTITUT CHIMIQUE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE NANCY.

Hommage de profonde reconnaissance,
A. GUYOT.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

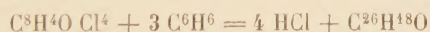
https://archive.org/details/IA41555810_0047

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DE LA DIPHÉNYLANTHRONE

Dans le cours de nos recherches sur les composés du groupe des phtaléines, M. Haller et moi ⁽¹⁾ avons isolé, comme produit secondaire formé dans l'action du dichlorure de phtalyle sur la benzine en présence de chlorure d'aluminium, une petite quantité d'une substance bien cristallisée, fondant à 191°, dont le poids moléculaire et la composition centésimale répondent à la formule $C^{26}H^{18}O$, le produit principal formé dans cette réaction étant la diphénylphtalide de MM. Friedel et Craft.

Soupçonnant que la formation de ce produit secondaire était due à la présence de traces de tétrachlorure de phtalyle dans le dichlorure employé, nous avons fait agir sur la benzine dans les mêmes conditions la modification de tétrachlorure de phtalyle fondant à 88° et avons en effet obtenu avec un rendement de 40 0/0 le même composé $C^{26}H^{18}O$, dont l'équation suivante rend compte de la formation :

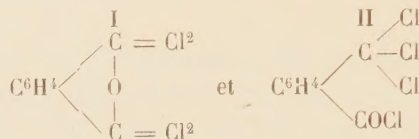


Nous avons constaté en outre que cette condensation s'effectuait en plusieurs phases : si l'on arrête l'opération longtemps avant d'avoir épuisé l'action du chlorure d'aluminium sur le mélange, le produit principal de la réaction, après traitement par l'eau, est constitué par de

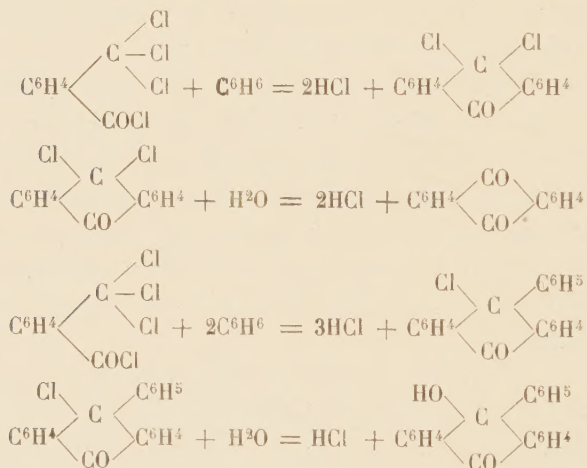
(1) A. Haller et A. Guyot. *Comptes rendus*, t. CXXI, p. 102, 1895.

l'anthraquinone; une condensation plus avancée détermine la formation de phényloxanthranol et le composé $C^{26}H^{18}O$ n'apparaît qu'en dernière phase, lorsque la quantité de chlorure d'aluminium employée est suffisante pour produire une réaction complète.

De la nature des composés intermédiaires formés dans cette réaction, nous pouvons d'abord conclure à la dissymétrie du tétrachlorure de phtalyle fondant à 88° , car, des deux formules de constitution proposées pour ce composé:



et entre lesquelles aucune réaction n'avait jusqu'aujourd'hui permis de décider, la formule dissymétrique seule, c'est-à-dire la formule II, rend compte de la formation de ces dérivés anthracéniques:



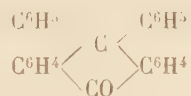
On voit ensuite, à la seule inspection de ces équations, que les vrais intermédiaires dans la préparation du composé $C^{26}H^{18}O$ sont les chlorures d'anthraquinone et de phényloxanthranol:



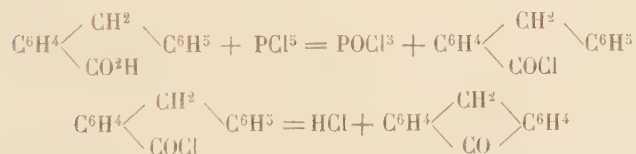
l'anthraquinone et le phényloxanthranol isolés par nous, n'étant que les produits de décomposition par l'eau de ces chlorures.

Nous fûmes ainsi amenés à condenser directement ces chlorures avec le benzène dans l'espoir de reproduire le composé $\text{C}^{26}\text{H}^{18}\text{O}$. L'expérience a justifié ces prévisions; les rendements sont très satisfaisants dans les deux cas, ce qui nous a permis de disposer de quantités assez considérables de produit pour en faire une étude complète sans employer le tétrachlorure de phtalyle, dont la préparation est, comme on sait, assez pénible.

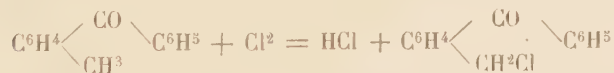
Ces deux derniers modes de formation assignent de la façon la plus nette à notre produit la formule de constitution



et nous permettent de l'envisager comme de la *Diphénylanthrone*, l'anthrone étant le composé hypothétique que Thorner et Zincke ⁽¹⁾ ont essayé d'obtenir, mais sans succès, par l'action du pentachlorure de phosphore sur l'acide benzylorthobenzoïque :



ou par chloruration de l'orthotolylphénylcétone :



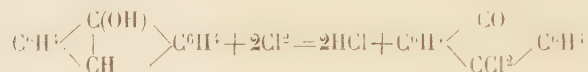
⁽¹⁾ Thorner et Zincke. — *Deutsche chemische Gesellschaft*. T. X, p. 1480, 1877.



Si par ces réactions, Thörner et Zincke n'ont pu préparer l'anthrone elle-même, ils ont du moins obtenu, dans le second essai, un produit de substitution dichloré de l'anthrone, le chlorure d'antraquinone :



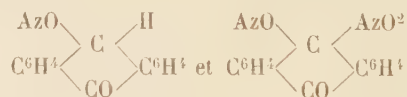
Cet intéressant composé, reproduit plus tard par Goldmann ⁽¹⁾ en traitant par le chlore une solution chloroformique d'antranol :



nous servira dans la suite à préparer les homologues de la diphénylanthrone par condensation avec les carbures benzéniques.

On connaît d'ailleurs depuis longtemps un nombre assez considérable de produits de substitution de cette anthrone hypothétique, parmi lesquels il faut signaler :

Les nitroso et nitronitroso anthrones :

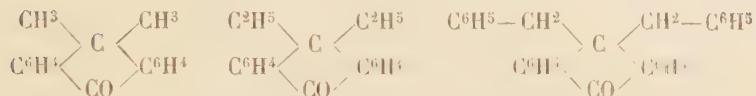


que Liebermann ⁽²⁾ obtint en soumettant à l'action de la potasse étendue et bouillante, respectivement le nitrate d'anthracène et le nitrite d'hydrure d'anthracène.

⁽¹⁾ Goldmann. — *Deutsche chemische Gesellschaft*. T. XXI, p. 1176.

⁽²⁾ Liebermann et Lindemann. — *Deutsche chemische Gesellschaft*. T. XIII, p. 1586 et T. XIV, p. 170.

Les diméthyle, diéthyle et dibenzylanthrone :



que Goldmann ⁽¹⁾ et Hallgarten ⁽²⁾ ont signalées parmi les produits secondaires de la préparation des alkyl-anthrone par l'action des iodures alcooliques sur une solution alcaline d'anthranol.

Enfin, on doit encore considérer comme appartenant très probablement au groupe anthronique les produits de condensation par perte d'une molécule d'eau des phtalidéines avec les phénols et du phényloxanthranol avec le benzène.

Ce dernier composé est sans doute identique avec notre diphénylanthrone, et nous avons regretté que Bæyer ⁽³⁾, qui a obtenu ces produits de condensation, ait négligé d'en donner les constantes physiques permettant de l'identifier avec notre produit.

Je me suis proposé, dans le présent travail, de faire connaître plus complètement le groupe de la diphénylanthrone, en préparant quelques homologues de ce composé ; j'ai dû également préparer, comme matières premières de ces recherches, un certain nombre de produits nouveaux, dont la description fera l'objet d'un premier chapitre. Pour la clarté de l'exposition, je diviserai donc cette étude en deux chapitres :

Chapitre I. — *Préparations et propriétés de quelques produits qui, sans appartenir au groupe de la*

⁽¹⁾ Goldmann. — *Deutsche chemische Gesellschaft*. T. XXI, p. 4476.

⁽²⁾ Hallgarten. — *Deutsche chemische Gesellschaft*. T. XXI, p. 2508.

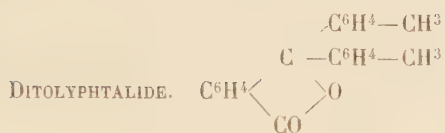
⁽³⁾ Bæyer. — *Liebig's Annalen*. T. CCH, p. 65.

diphénylanthrone, constituent les matières premières de ces recherches.

Chapitre II. — *Préparations et propriétés de quelques homologues de la diphénylanthrone.*

Avant d'exposer ces recherches, je tiens à remercier mon savant maître pour les conseils bienveillants qu'il n'a cessé de me prodiguer durant tout le cours de ces travaux et à lui en exprimer ici ma plus profonde reconnaissance.

CHAPITRE I.



Ce composé a été obtenu pour la première fois par Pechmann ⁽¹⁾ comme produit secondaire de la préparation de l'acide p-toluyl-o-benzoïque. Plus tard, Berghem ⁽²⁾ l'a reproduit par condensation du chlorure de phtalyle avec le toluène, mais ces deux procédés ne donnent la ditolylphtalide qu'avec un rendement atteignant à peine quatre pour cent du rendement théorique.

Cependant, en reprenant la réaction de Berghem, et en modifiant légèrement le mode opératoire, c'est-à-dire en épuisant vers 70° l'action du chlorure d'aluminium sur un mélange de 1 p. de chlorure de phtalyle dans 4 à 5 p. de toluène, j'ai pu obtenir une ditolylphtalide presque pure du premier jet et avec un rendement atteignant facilement 70 0/0 du poids de chlorure acide mis en œuvre, à la condition d'employer un toluène purifié par le procédé de MM. Haller et Michel.

J'insiste ici sur l'énorme avantage qu'il y a, dans les recherches de laboratoire, à employer, dans toutes les condensations au chlorure d'aluminium, du benzène ou du toluène purifiés par ce procédé ; les rendements sont souvent beaucoup plus élevés et les produits toujours beaucoup plus purs.

⁽¹⁾ Pechmann. — *Deutsche chemische Gesellschaft*. T. XIV, p. 1867. Cf. Friedel et Crafts. *Bul. Soc. chimique*. T. XXXV, p. 504.

⁽²⁾ Berghem. — *Bul. Soc. Chimique*. T. XXXII, p. 168.

Grâce à l'emploi d'un toluène ainsi purifié, je n'ai pas seulement pu relever dans de très fortes proportions les rendements en phtalide, mais il m'a encore été possible d'isoler, comme produit secondaire formé dans la réaction de Berghem, 1 0/0 environ d'une substance bien cristallisée, fondant à 217°, qui a été identifiée avec la ditolyl-β-méthylanthrone, obtenue par condensation de tétrachlorure de phtalyle avec le toluène.

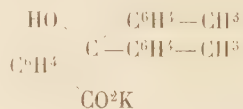
Analyses.

I. — 0,2047 gr. de substance ont donné 0,6727 de CO² et 0,4164 d'H²O.

II. — 0,3143 gr. de substance ont donné 1,0322 de CO² et 0,4778 d'H²O.

		I	II
	<i>Calculé pour C²⁰H²⁴O</i>	<i>Trouvé</i>	
H 0/0	6,48	6,30	6,28
C 0/0	89,69	89,61	89,55

Ce produit secondaire, qui ne se forme qu'en très faible quantité, nous aurait certainement échappé, si nous avions opéré avec le toluène dit pur du commerce et si nous n'avions été amené à soupçonner sa présence en raisonnant par analogie avec la formation de diphenylanthrone dans la condensation du dichlorure de phtalyle avec le benzène. Pour isoler cette ditolylméthylanthrone, on saponifie, par la potasse alcoolique la ditolylphtalide déjà purifiée par quelques cristallisations, et on étend ensuite la solution alcaline de deux fois son volume d'eau, tout en maintenant le mélange vers 60°. Dans ces conditions, la ditolylphtalide reste en solution sous forme de ditolylphénylcarbinol-o-carbonate de potassium :



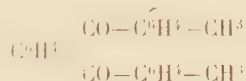
tandis que la ditolylméthylanthrone se précipite en petits

cristaux d'un blanc sale qu'on purifie par cristallisations répétées dans un mélange de toluène et d'alcool. Je reviendrai d'ailleurs plus loin sur ce composé.

La formation de ce produit secondaire dans la réaction de Berghem était intéressante à constater ; elle vient en effet à l'appui de l'hypothèse autrefois émise par nous pour expliquer la présence de diphénylanthrone dans la diphénylphtalide préparée avec le dichlorure de phtalyle, hypothèse d'après laquelle ce chlorure renfermerait toujours des traces de tétrachlorure de phtalyle, même quand on l'a purifié avec soin par distillation.

La ditolylphtalide, qui a servi à nos recherches, n'a été préparée qu'en faible quantité par le procédé de Berghem ; je l'obtiens en effet très pure et avec un rendement qui n'est pas inférieur à 90 0/0 par condensation du toluène avec l'acide paratoluyloorthobenzoïque.

Dans cette réaction, effectuée pour la première fois par Herm ⁽¹⁾, il se formerait d'après cet auteur une huile qu'il considère comme l'orthodicétone :

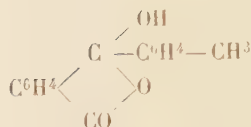


J'ai en effet obtenu l'huile décrite par Herm, mais cette huile, amorcée avec un cristal de ditolylphtalide, s'est prise aussitôt en une masse cristalline de ditolylphtalide presque pure.

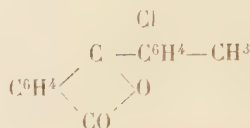
Cette réaction nous autorise à donner à l'acide paratoluyloorthobenzoïque une formule de constitution analogue à celle que M. Haller et moi ⁽²⁾ avons proposé pour l'acide benzoyloorthobenzoïque. En adoptant cette manière de voir, l'acide paratoluyloorthobenzoïque se formulerait :

⁽¹⁾ Herm. — *Thèse de doctorat à l'Université de Greifswald*, 21 nov. 1893.

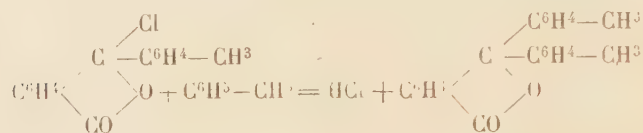
⁽²⁾ A. Haller et A. Guyot. — *Comptes rendus*, T. CXIX, page 139.



son chlorure :



et la formation de la ditolylphthalide par condensation de ce chlorure avec le toluène se traduirait par l'équation :



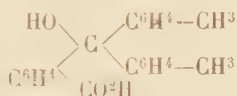
Voici les détails d'une préparation de ditolylphthalide par ce procédé :

On introduit dans un rectificateur bien sec quantités équimoléculaires d'acide p. toluyloorthobenzoïque anhydre et de pentachlorure de phosphore et on recouvre aussitôt le mélange de 4 à 5 fois son poids de sulfure de carbone dont le rôle est d'établir un contact plus intime entre le chlorure et l'acide, tout en maintenant l'ensemble à une température inférieure à 50°. On observe bientôt un dégagement abondant et régulier d'acide chlorhydrique ; lorsqu'il tarde à se produire, on peut le provoquer en chauffant légèrement ; le dégagement continue de lui-même et cesse brusquement après quelques minutes ; la réaction est alors terminée ; par distillation dans le vide, on entraîne avec les vapeurs de sulfure de carbone l'oxychlorure de phosphore qui s'est formé, on reprend le produit dans le rectificateur même, par un peu de sulfure de carbone et on distille de nouveau dans le vide, en laissant la température monter jusqu'au voisinage de 100°.

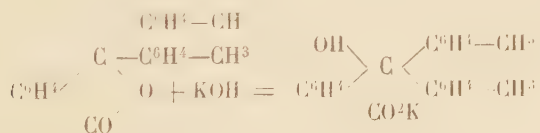
Il reste dans le ballon une huile très épaisse, jaune et

transparente que l'eau décompose avec la plus grande facilité, en donnant de l'acide chlorhydrique et régénérant l'acide primitif. Cette huile qui constitue le chlorure de l'acide p. toluylbenzoïque est immédiatement dissoute dans trois à quatre parties de toluène sec et pur et traitée vers 80° par du chlorure d'aluminium ajouté en petites portions. La réaction violente qui se déclare après chaque addition de chlorure, cesse brusquement quand on a employé une quantité de chlorure d'aluminium légèrement inférieure au poids d'acide paratoluyloorthobenzoïque mis en œuvre. La solution toluénique est alors reprise par l'eau, puis lavée, séchée et distillée. Le résidu de la distillation est constitué par de la ditolylphtalide presque pure et qu'il suffit de faire cristalliser une seule fois dans l'alcool bouillant pour obtenir de beaux cristaux incolores, fondant à 118° et présentant facilement le phénomène de surfusion.

ACIDE DITOLYLPHÉNYLCARBINOLORTHOCARBONIQUE.



La ditolylphtalide se dissout rapidement à chaud dans une solution alcoolique de potasse ou de soude en se saponifiant et le sel correspondant de l'acide ditolylphénylcarbinol-o-carbonique ainsi formé peut même se déposer à l'état cristallisé, si l'on opère avec des liqueurs concentrées et en présence d'un grand excès d'alcali. La liaison lactonique s'est rompue comme l'indique l'équation :

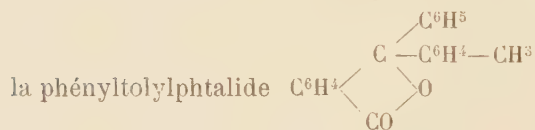
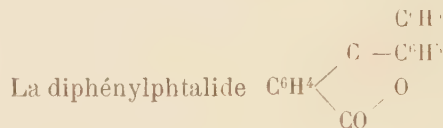


L'acide libre est très instable, surtout à chaud ; quand on traite à froid son sel de potasse par un acide minéral,

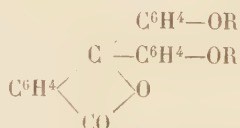
le précipité blanc qu'on obtient ainsi et qui dans les premiers instants est encore soluble dans les alcalis, se lactonise presque aussitôt formé, en vertu d'une réaction bien connue des acides-alcools de la série lactique et reproduit la ditolylphtalide.

Cette même phtalide se forme encore par simple ébullition des sels alcalins de cet acide en solution aqueuse. Dans ce cas il y a mise en liberté de potasse ou de soude. Cette propriété de se lactoniser à l'ébullition semble appartenir aux sels alcalins de tous les acides carbinol-ortho carboniques.

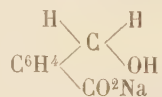
J'ai en effet constaté le même phénomène sur les produits de saponification de :



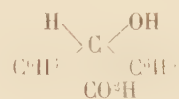
des éthers méthylique, éthylique et benzylique de la phénolphtaléine de la forme :



Enfin on sait depuis longtemps que les sels alcalins de l'alcool benzylique orthocarboxylé :



déposent de la phtalide par simple ébullition de leurs solutions aqueuses et Rottering ⁽¹⁾ a observé un phénomène analogue avec les sels de l'acide diphenylcarbinol-o-carbonique :



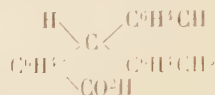
Cette propriété, comme on le voit, est donc très générale et je l'ai souvent mise à profit pour purifier ces différentes phtalides.

C'est ainsi que la ditolylphtalide préparée par le chlorure de phtalyle renferme, comme impuretés de la ditolyl-β-méthylantrone, et, lorsque tout le chlorure de phtalyle n'est pas entré en réaction, une petite quantité d'acide phtalique et d'acide toluybenzoïque. La séparation de ces différents composés par cristallisations fractionnées serait très pénible. On arrive au contraire à une séparation rapide et complète en saponifiant le produit brut de la réaction par la potasse alcoolique ; en étendant d'eau, la ditolylméthylantrone se précipite, entraînant avec elle quelques résines ; dans le liquide filtré et clair se trouvent à l'état de sels de potasse les acides phtalique, toluybenzoïque et ditolylphénylcarbinol-o-carbonique. Il suffit de porter cette solution à l'ébullition pour que ce dernier acide se lactonise et reproduise la ditolylphtalide sous forme de gouttes huileuses qui se prennent bientôt en un agglomérat de petits cristaux, tandis que les acides phtalique et toluybenzoïque restent à l'état de sels solubles.

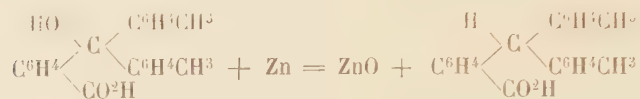
On a ainsi effectué une séparation complète et la ditolylphtalide isolée ne présente plus le toucher gras dont on ne peut la débarrasser par les autres procédés de purification.

(1) Rottering. — *Jahresbericht über Chemie*, 1875, p. 599.

ACIDE DITOLYLPHÉNYLMÉTHANEORTHOCARBONIQUE.



La poudre de zinc réduit facilement et quantitativement les solutions alcalines de l'acide précédent et le transforme en acide ditolylphénylméthaneorthocarbonique :



L'opération se fait le plus commodément dans une grande capsule ; on y met quatre à cinq fois la quantité de poudre de zinc nécessaire pour effectuer la réduction complète, on l'empâte avec un peu d'eau et on y ajoute la ditolylphthalide préalablement dissoute dans la potasse en excès ; le mélange est ensuite étendu de cinq fois son volume d'eau et porté rapidement à l'ébullition. On suit la marche de la réaction par des prises d'essai ; la réduction est complète, quand un échantillon de la liqueur, filtré s'il y a lieu et traité à chaud par un acide minéral étendu, donne un précipité entièrement soluble dans le carbonate de soude. A ce moment, on étend de nouveau le contenu de la capsule de beaucoup d'eau, le sel de l'acide formé étant peu soluble dans l'eau chargée de potasse, on essore et dans le liquide essoré on met l'acide en liberté par addition d'acide sulfurique étendu. On obtient ainsi un magma blanc, extrêmement volumineux, qui se concrète rapidement au bain-marie en une masse cristalline et friable. Une seule cristallisation dans l'alcool, suffit généralement pour obtenir un produit complètement pur.

Le même composé peut encore s'obtenir par addition d'une molécule de toluène à la monotolylphthalide :



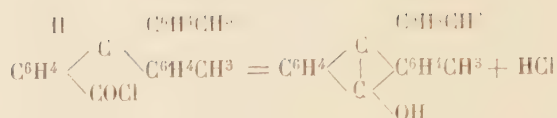
Mais ce nouveau mode de préparation, qui n'est qu'une extension de la réaction, qui a permis à Gresly (1) de passer directement de la monophénylphtalide à l'acide triphénylméthaneorthocarbonique, ne donne qu'un produit assez impur et avec des rendements beaucoup moins satisfaisants.

L'acide ditolyphénylméthaneorthocarbonique se présente en cristaux blancs ou incolores, fondant à 172°, très solubles à chaud dans la plupart des véhicules organiques. Les sels alcalins sont également très solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, et ne cristallisent que lorsque leurs solutions sont amenées à consistance syrupeuse. Les autres sels se forment par double décomposition avec le sel de soude. Les précipités amorphes qu'on obtient ainsi jouissent de la curieuse propriété de se dissoudre très facilement dans l'éther ordinaire d'où ils se déposent après quelques instants en cristaux généralement très bien formés. Ils ont en même temps perdu la solubilité dans l'éther qui caractérisait les produits amorphes.

L'acide sulfurique dissout à froid l'acide ditolyphénylméthaneorthocarbonique en prenant une coloration jaune due à la formation de tolylméthylantranol. En chauffant le liquide on observe vers 100° un dégagement abondant d'acide sulfureux et la solution passe successivement du jaune ou rouge, puis au violet et enfin au brun sale.

Le pentachlorure de phosphore transforme l'acide en chlorure, mais ce dernier aussitôt formé perd une molécule d'acide chlorhydrique par suite d'une condensation interne qui donne encore naissance au tolylméthylantranol :

(1) Gresly. — *Liebig's Annalen*. T. CCXXXIV, p. 241.



Cette réaction secondaire avait d'ailleurs été autrefois observée par Beyer (¹) sur le chlorure de l'acide triphénylméthaneorthocarbonique.

Analyses.

I. — 0,3708 de substance ont donné 0,2127 gr. d'H²O et 1,1365 gr. de CO².

II. — 0,3290 de substance ont donné 0,1888 gr. d'H²O et 1,0060 gr. de CO².

Calculé pour C ²² H ²⁰ O ²		Trouvé	
		I	II
H 0/0	6,32	6,37	6,36
C 0/0	83,54	83,58	83,48

Sel de Baryum. (C²²H¹⁹O²)² Ba + 2 1/2 H²O. Ce sel s'obtient par double décomposition du sel sodique avec le chlorure de baryum. Le précipité blanc, amorphe ainsi obtenu est redissous à froid dans le chloroforme et la solution chloroformique filtrée est étendue de cinq fois son volume d'éther. Le sel de baryum cristallise bientôt en longues aiguilles blanches renfermant deux molécules et demie d'eau de cristallisation.

Analyses.

I. — 0,7335 gr. de sel perdent à 140° 0,0406 gr. d'H²O et donnent 0,2112 gr. de BaSO⁴.

II. — 1,0844 gr. de sel perdent à 140° 0,0595 gr. d'H²O et donnent 0,3132 gr. de BaSO⁴.

Calculé pour C ⁴⁴ H ²⁸ O ⁴ Ba + 2 1/2 H ² O		Trouvé	
		I	II
H ² O 0/0	5,54	5,53	5,48
Ba 0/0	46,87	46,93	46,98

(¹) Beyer. — *Liebig's Annalen*. T. CCLII, p. 52.

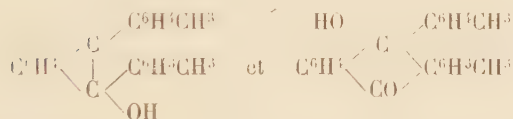
Le sel de baryum, soumis à la distillation sèche et sous pression réduite, donne une huile jaune, épaisse, distillable sans décomposition; abandonnée quelques semaines dans un endroit froid, elle s'est prise en une masse cristalline qu'on a lavée à l'alcool, essorée et purifiée par plusieurs cristallisations dans un mélange d'alcool et d'éther. Le produit pur se présente en petites aiguilles blanches fondant à 52° comme le ditolylphénylméthane décrit par Thorner et Zincke ⁽¹⁾, avec lequel il a pu être identifié.

Analyse.

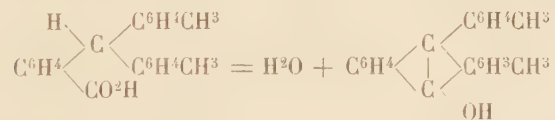
0,2861 gr. de substance donnent 0,4896 d'H²O et 0,9661 de CO².

	Calculé pour C ²¹ H ²⁰	Trouvé
C 0/0	92,64	92,08
H 0/0	7,35	7,36
Total.	99,99	99,44

TOLYLMÉTHYLANTHRANOL ET OXANTHRANOL.



L'acide ditolylphénylméthaneorthocarbonique finement pulvérisé et tamisé se dissout facilement à froid dans quatre parties d'acide sulfurique concentré en donnant par perte d'une molécule d'eau du tolylméthylantranol :



L'opération se fait dans un ballon en agitant et refroidissant pour éviter toute élévation de température qui

(1) Thorner et Zincke. — *Deutsche chemische Gesellschaft*.

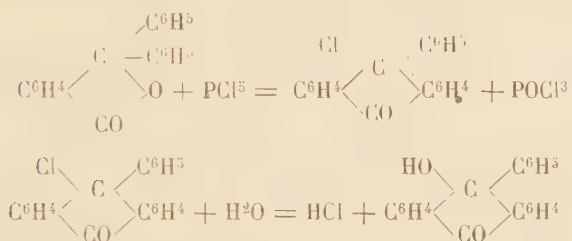
déterminerait une oxydation partielle du produit avec dégagement d'acide sulfureux. Aussitôt la dissolution complète, on verse la solution sulfurique dans un grand excès d'eau froide; on obtient ainsi une résine d'un jaune pur, constituée en grande partie par du tolylméthylantranol qui peut être isolé en feuillets jaunes par cristallisation dans l'éther. Mais le produit étant très facilement oxydable, comme la plupart des anthranols, il est difficile de l'obtenir dans un état de pureté suffisante pour l'analyse. D'ailleurs, pour préparer l'oxanthranol correspondant qui seul nous intéresse, il n'est pas nécessaire d'isoler l'anthranol à l'état cristallisé. Je dissous immédiatement à l'ébullition dans l'acide acétique cristallisable la résine jaune obtenue en précipitant par l'eau l'anthranol de sa solution sulfurique et j'ajoute par petites portions dans le liquide bouillant du bichromate de potasse en quantité calculée sur le poids d'acide ditolylphénylméthane-o-carbonique mis en œuvre. Bientôt apparaissent dans la liqueur des aiguilles blanches d'oxanthranol dont la quantité augmente par refroidissement. Ces cristaux essorés, lavés et recristallisés dans le toluène bouillant se présentent en fines aiguilles blanches, fondant à 206°, assez solubles à chaud dans la plupart des véhicules organiques. Les rendements en produit pur atteignent malheureusement à peine 40 0/0 du rendement théorique; ils semblent dépendre de la quantité de substance sur laquelle on opère et d'un certain nombre d'autres conditions expérimentales que je n'ai pu déterminer.

Analyse.

0,2494 gr. de substance ont donné 0,1284 gr. d'H₂O et 0,7663 gr. de CO₂.

	Calculé pour C ²² H ¹⁸ O ²	Trouvé
H 0/0	5,73	5,73
C 0/0	84,07	83,79

Ce mode de préparation du tolylméthylloxanthranol calqué en tous points sur le procédé qui a permis à Beyer d'obtenir le phényloxanthranol en partant de la diphénylphtalide est d'une exécution longue et pénible. On pouvait se demander si la réaction découverte par M. Haller et moi ⁽¹⁾ et consistant à passer directement de la phtalide à l'oxanthranol en traitant cette phtalide par le pentachlorure de phosphore et décomposant par l'eau le chlorure ainsi obtenu, comme l'indiquent les équations :



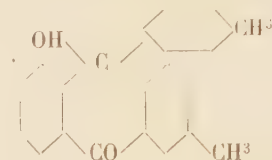
pouvait se généraliser et s'appliquer en particulier à la préparation du tolylméthylloxanthranol.

Dans ce but nous avons chauffé dans un petit ballon au bain d'huile molécules égales de pentachlorure de phosphore et de ditolylphtalide. Nous avons observé vers 80° un dégagement régulier d'acide chlorhydrique et avons pu constater la formation simultanée d'oxychlorure de phosphore. Dans le produit de réaction repris par l'eau, il nous a été possible d'isoler par cristallisations fractionnées de petites quantités de tolylméthylanthranol pur. Mais les rendements sont encore moins satisfaisants que par le procédé de Beyer et nous avons dû suivre l'ancienne méthode pour préparer tout le tolylméthylloxanthranol destiné à nos recherches.

Si l'on admet, comme nous y sommes autorisés par un grand nombre d'exemples analogues, que dans la conden-

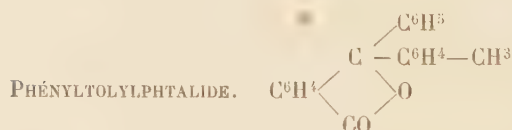
⁽¹⁾ A. Haller et A. Guyot. — *Comptes-rendus*. T. CXXI, p. 402, 1895.

sation du toluène avec le chlorure de phtalyle, la soudure se fait en para vis-à-vis du groupe méthyle, le tolyl-méthoxyanthranol qui dérive de ce produit de condensation aura lui-même ses deux groupes méthyle en para vis-à-vis du carbone relié à l'oxhydrile et possédera la formule de constitution suivante :



Je ferai d'ailleurs remarquer que la position para des groupes méthyle dans la ditolylphthalide est établie avec certitude, du moins pour un des groupes, puisque cette phthalide s'obtient encore en condensant le toluène avec le chlorure de l'acide p. tolylorthobenzoïque, et que dans cette acide la position para du groupe méthyle a été démontrée par M. Friedel ⁽¹⁾. Ce savant a constaté que sous l'influence de la potasse en fusion, l'acide tolylbenzoïque se dédouble en acide benzoïque et acide paratoluïque.

Enfin l'identité de notre ditolylphénylméthane avec celui de Thörner et Zincke vient encore à l'appui de cette hypothèse, car l'hydrocarbure préparé par ces auteurs dérive d'une β phényltolylpinacolone obtenue par réduction de la paratolylphénylcétone.

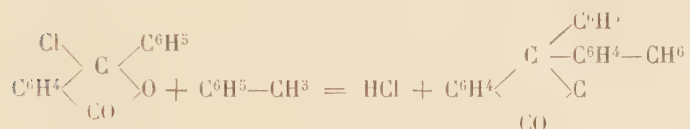


Cette phthalide a été préparée pour la première fois par Pechmann ⁽²⁾ par condensation du toluène avec l'anhydride acétylbenzoyl-o-benzoïque.

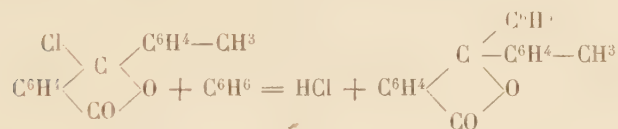
⁽¹⁾ Friedel. — *Bul. Soc. Chimique*. T. XXXV, p. 405.

⁽²⁾ Pechmann. — *Deutsche chemische Gesellschaft*. T. XII, p. 1866.

Quoique dans cette préparation les rendements soient sensiblement théoriques, je n'ai pas eu cependant recours à la méthode de Pechmann qui exige l'emploi d'anhydride acétylbenzoyl-o-benzoïque, ce dernier composé étant d'une préparation relativement longue et délicate et j'obtiens la phényltolylphtalide plus facilement et avec des rendements non moins satisfaisants, soit par condensation du toluène avec le chlorure de l'acide benzoylbenzoïque :



soit inversement par condensation du benzène avec le chlorure de l'acide p. toluylo-benzoïque :

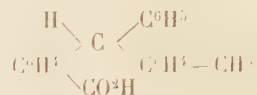


Remarquons que ces deux réactions confirment encore les formules de constitution que nous avons proposées pour les acides benzoyl-o-benzoïque et p. toluylo-benzoïque.

Je n'insiste pas ici sur le mode opératoire qui dans les deux cas est exactement le même que celui décrit plus haut avec beaucoup de détails pour la préparation de la ditolylphtalide.

Quant à l'identité des produits obtenus par les deux procédés, elle résulte de la comparaison des phtalides elle-mêmes et des acides qui en dérivent par saponification et réduction.

ACIDE TOLYLDIPHÉNYLMÉTHANE-O-CARBONIQUE.



Cet acide se forme quantitativement quand on saponifie et réduit en solution alcaline par la poudre de zinc la phényltolylphtalide, quelque soit le procédé qui ait servi à l'obtenir. Ici encore, je ne décris pas la préparation détaillée de cet acide, calquée en tout point sur celle de son homologue, l'acide ditolylphenylméthane-o-carbonique avec lequel il présente d'ailleurs les plus grandes analogies comme solubilité et réactions.

Analyses.

I. — 0,2157 gr. de substance ont donné 0,6601 de CO^2 et 0,4203 d' H^2O .

II. — 0,2550 gr. de substance ont donné 0,7818 de CO^2 et 0,4388 d' H^2O .

Calculé pour $\text{C}^{21}\text{H}^{18}\text{O}^2$		Trouve	
		I	II
H 0/0	5,96	6,49	6,04
C 0/0	83,44	83,45	83,60

Distillé avec la baryte anhydre et sous pression réduite, il donne une huile épaisse qui ne tarde pas à cristalliser. Après quelques cristallisations dans l'alcool on obtient des aiguilles blanches et fines, fondant à 72°.

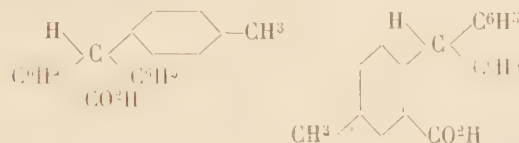
Analyse.

0,3237 gr. de substance ont donné 0,2068 gr. d' H^2O et 1,4051 de CO^2 .

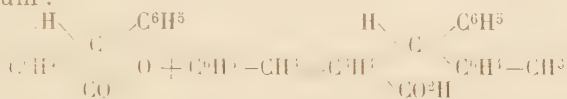
	Calculé pour $\text{C}^{20}\text{H}^{18}$	Trouvé
H 0/0	6,97	7,09
C 0/0	93,09	93,09
Total..	99,99	Total.. 100,18

L'identité de ce carbure avec le paratolylidiphénylmé-

thane, décrit par Hémiliam ⁽¹⁾, nous autorise à considérer l'acide dont il dérive comme un acide paratolyldiphénylméthane ortho-carbonique et à lui attribuer la formule de concentration I. Son isomère de la formule II a été obtenu par Hémiliam ⁽¹⁾.

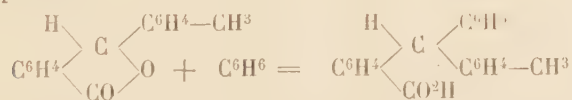


Le même acide p. tolyldiphénylméthane-o-carbonique s'obtient encore, quoique moins pur et en plus faibles rendements par simple addition d'une molécule de toluène à la monophénylphtalide en présence de chlorure d'aluminium :



La condensation s'effectue très simplement en traitant vers 60° une partie de monophénylphtalide dissoute dans quatre parties de toluène par 0,6 p. de chlorure d'aluminium. Le produit de la réaction est repris par l'eau, et la couche toluénique qui tient en dissolution l'acide formé est décantée, lavée à l'eau légèrement acidulée puis agitée avec une solution de soude au dixième. La liqueur alcaline, filtrée s'il y a lieu, est traitée par un acide et le précipité obtenu purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool.

On trouve encore dans la littérature chimique un acide p. tolyldiphénylméthane-o-carbonique que Gresly ⁽²⁾ obtient par condensation inverse du benzène avec la monotolylphtalide :



⁽¹⁾ Hémiliam. — *Deutsche chemische Gesellschaft*. T. VII, p. 1209.

⁽²⁾ Gresly. — *Liebig's Annalen*. T. CCXXXIV, p. 151.

Mais tandis que l'acide obtenu par l'une quelconque des méthodes précédentes fond à 172°, le produit de Gresly fond à 154°. Frappés par une telle différence dans les points de fusion, nous avons répété l'expérience de Gresly et avons obtenu comme ce chimiste un acide fondant à 154°. Toutefois, par des cristallisations nombreuses, le point de fusion s'est relevé de quelques degrés pour s'arrêter d'une façon constante à 159°-160°, coïncidant ainsi avec le point de fusion de l'acide triphénylméthane-o-carbonique. D'autre part, distillé avec la baryte anhydre, il donne comme ce dernier acide du triphénylméthane fondant à 94° et non le tolyldiphénylméthane fondant à 72°. Enfin, comme l'acide triphénylméthane-o-carbonique, il cristallise dans l'acide acétique dilué en longues aiguilles caractéristiques et donne par condensation anthracénique le même oxanthranol.

L'identité de l'acide de Gresly avec l'acide triphénylméthane-o-carbonique est donc démontrée et l'erreur de cet auteur s'explique facilement par ce fait que, le poids moléculaire de ces composés étant assez élevé, l'analyse élémentaire ne peut que difficilement révéler l'absence d'un groupe méthyle, car les différences dans la composition centésimale sont de l'ordre des erreurs d'expérience.

Pour interpréter ce résultat inattendu on peut admettre que dans les conditions où la réaction s'effectue, c'est à-dire vers 60°, en présence de chlorure d'aluminium, et d'un grand excès de benzine, le radical tolyle est éliminé et remplacé par le radical phényle par un phénomène de substitution analogue à celui observé si fréquemment avec les éthers composés. On peut aussi invoquer l'action destructive du chlorure d'aluminium qui enlèverait à la molécule son groupe méthyle pour le souder à une molécule de benzine en vertu d'une réaction comparable à celle qu'il exerce à haute température sur le toluène ; on sait

en effet que dans ces conditions le toluène est transformé d'une part en benzine et d'autre part en xylènes, triméthylbenzènes, etc.

Les sels de l'acide p. tolyldiphénylméthane-o-carbonique s'obtiennent par double décomposition avec le sel de sodium de cet acide. Les précipités amorphes qu'on obtient ainsi sont généralement très solubles dans l'éther, le chloroforme et la benzine; ces dissolvants les abandonnent ensuite en cristaux souvent très bien formés.

Le sel de baryte se présente en petites aiguilles blanches qui après dessiccation à l'air libre, renferment entre trois et demie et quatre molécules d'eau de cristallisation :

I. — 0,8248 gr. de substance perdent à 150° 0,0690 gr. d'H²O.

II. — 1,1600 gr. de substance perdent à 150° 0,0979 gr. d'H²O.

III. — 0,8959 gr. de substance donnent 0,2582 gr. de BaSO⁴.

IV. — 1,0550 gr. de substance donnent 0,3055 gr. de BaSO⁴.

Calculé			Trouvé			
	Pour 3 1/2 H ² O	Pour 4 H ² O	I	II	III	IV
H ² O 0/0	7,85	8,87	8,35	8,44	»	»
Ba 0/0	17,08	16,89	»	»	16,95	17,02

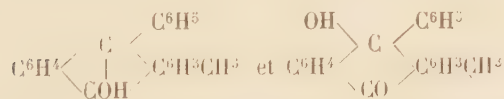
D'autre part :

I. — 1,0618 gr. de substance séchée à 150° ont donné 0,3340 gr. de BaSO⁴.

II. — 0,7547 gr. de substance séchée à 150° ont donné 0,2378 gr. de BaSO⁴.

Calculé pour :		Trouvé	
	C ¹² H ¹⁰ O ⁴ Ba	I	II
Ba 0/0	18,53	18,52	18,47

PHÉNYLMÉTHYLANTHRANOL ET OXANTHRANOL.



Le phénylméthylanthranol s'obtient comme son homologue décrit plus haut par condensation interne de l'acide

tolyldiphenylméthane-o-carbonique au moyen de l'acide sulfurique concentré. Il se présente encore sous une forme d'une résine jaune dont les solutions étherées abandonnent par évaporation des cristaux jaunes facilement altérables et qui n'ont pas été analysés.

Oxydé à chaud en solution acétique par la quantité calculée de bichromate de potasse il donne le phénylméthylloxanthranol qui se dépose dans le cours même de l'opération en aiguilles blanches fondant à 216° après purification. L'éther, l'alcool, le benzène, le toluène et l'acide acétique cristallisable le dissolvent facilement à l'ébullition. Il se dissout également dans l'acide sulfurique froid avec la coloration rouge violacée commune aux oxanthranols.

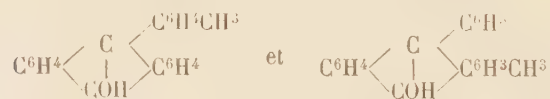
Analyse.

0,3406 de substance donnent 0,4606 d'H₂O et 0,9537 de CO₂.

	Calculé pour C ²¹ H ¹⁶ O ²	Trouvé
C 0/0	84,00	83,73
H 0/0	5,33	5,39

Ici encore, l'obtention directe de ce composé par l'action du pentachlorure de phosphore sur la tolylphénylphtalide est à très mauvais rendements et le procédé indirect, quoique plus satisfaisant, n'atteint pas en produit pur plus de 50 0/0 du rendement théorique.

Dans la condensation anthranolique de l'acide tolylphénylméthane-o-carbonique, nous ne savons pas à priori si le carboxyle attaquera dans le radical phényle ou dans le radical tolyle, et nous devons hésiter, du moins provisoirement entre les deux formules de constitution :

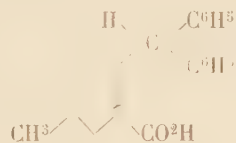


c'est-à-dire entre un tolylanthranol et un phénylméthylanthranol.

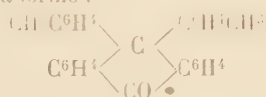
Mais l'oxanthranol correspondant donnant par condensation avec le toluène une anthrone isomérique et non identique avec celle obtenue par condensation du toluène avec le chlorure d'anthraquinone, comme cette dernière possède incontestablement la formule de constitution :



la formule (II) doit être considérée comme étant de beaucoup le plus probable⁽¹⁾. Cette hypothèse s'est trouvée justifiée par l'identité des propriétés, et en particulier du point de fusion de l'oxanthranol avec celles d'un oxanthranol décrit par Hémiliam⁽²⁾ et qui possède incontestablement la formule de constitution (II), puisque cet auteur l'obtient par condensation d'un acide p. tolyl-diphénylméthane-o-carbonique de la forme :



(¹) Ce raisonnement suppose cependant, comme nous l'avons admis plus haut, que dans les condensations du toluène la soudure s'effectue toujours en para vis-à-vis du groupe méthyle. Si l'on n'admet pas ce postulat, il est en effet facile de concevoir de nombreux isomères de la forme :

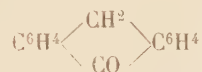


et nous ne pouvons rien conclure de la non identité des deux anthrones.

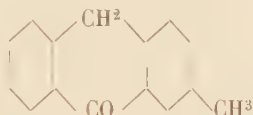
(²) Hémiliam. — *Deutsche Chemische Gesellschaft*, XXI, 3044.

CHAPITRE II

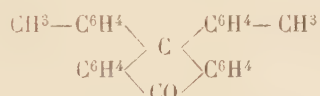
Les homologues de la diphénylanthrone décrits dans ce chapitre peuvent se subdiviser en deux groupes bien distincts. Les uns dérivent de l'anthrone hypothétique :



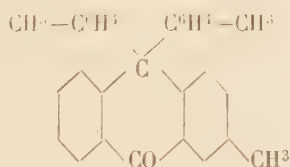
et les autres de la β . méthylanthrone :



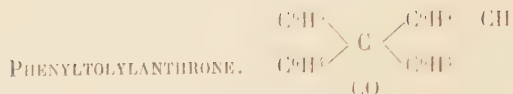
également hypothétique par substitution des hydrogènes méthéniques par des radicaux aromatiques. J'ai basé sur cette distinction une nomenclature d'après laquelle on considérera le composé :



comme de la ditolylanthrone, tandis que son isomère de la forme :



s'appellera phényltolyl. β . méthylanthrone.

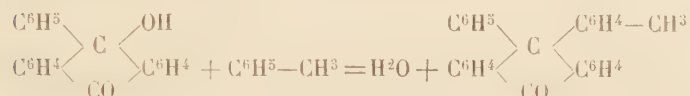


Ce composé s'obtient par condensation du toluène avec le phényloxanthranol ou avec son chlorure ; dans le premier cas, la soudure se faisant avec élimination d'une molécule d'eau, l'agent de condensation le plus convenable est l'acide sulfurique concentré ; j'emploie au contraire le chlorure d'aluminium pour déterminer la combinaison du toluène avec le chlorure de phényloxanthranol, cette réaction s'effectuant par départ d'une molécule d'acide chlorhydrique.

Voici d'ailleurs les détails de chacune de ces préparations :

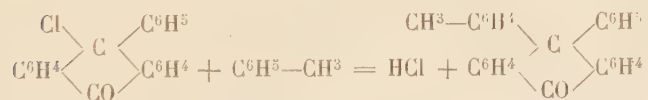
Préparation par le phényloxanthranol. — On introduit dans un flacon bouché à l'émeri 1 partie de phényloxanthranol, 4 parties d'acide sulfurique concentré et cinq parties de toluène sec et pur. On agite énergiquement en refroidissant pour éviter toute élévation de température. La coloration rouge violacée des solutions sulfuriques de phényloxanthranol passe rapidement au brun sale et après quelques minutes de contact, on verse le contenu du flacon dans un grand volume d'eau froide. L'expérience a montré qu'un traitement plus prolongé abaissait les rendements par suite d'une action destructive de l'acide sulfurique qui se traduit par un dégagement d'acide sulfureux et par la formation de matières résineuses à caractère phénolique solubles en violet dans les alcalis. Après le traitement à l'eau, la solution toluénique est ensuite lavée à la soude pour enlever le peu de matières colorantes déjà formée, puis séchée et concentrée par distillation. Après refroidissement, on obtient des cristaux presque blancs qu'on essore et qu'on purifie facilement par quelques cristallisations dans le toluène bouillant. Les rende-

ments semblent dépendre beaucoup de la quantité de substance mise en œuvre et ne sont satisfaisants que lorsqu'on opère sur quelques grammes de substance. L'équation suivante rend compte de la formation de la phényltolylanthrone :



Préparation par le chlorure de phényloxanthranol.

— On dissout à chaud une partie de chlorure de phényloxanthranol dans 4 à 5 parties de toluène et on ajoute par petites portions, du chlorure d'aluminium au mélange maintenu vers 60°. Dès les premières additions, le liquide prend une couleur rouge brune et dégage d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique. La réaction cesse brusquement quand on a introduit environ 0,6 parties de chlorure d'aluminium. On reprend alors par l'eau et la solution toluénique qui après ce traitement est presque complètement décolorée est ensuite lavée avec une solution étendue de soude caustique, puis séchée et concentrée par distillation. Les cristaux qui se déposent après concentration et refroidissement sont généralement beaucoup plus purs que dans l'opération précédente et les rendements, qui sont indépendants de la quantité de substance sur laquelle on opère, atteignent facilement 70 0/0 du poids de chlorure employé. La formation de la tolylphénylanthrone, dans ce procédé, peut se traduire par l'équation :



La phényltolylanthrone préparée par l'une ou l'autre méthode se présente en petits cristaux blancs, fondant à 209° cor., solubles surtout à chaud dans la benzine, le

toluène, l'acide acétique cristallisable, le chloroforme et la nitrobenzine.

L'alcool, l'éther ordinaire et les éthers de pétrole ne la dissolvent qu'en faibles quantités. Elle peut être sublimée et distillée au rouge sans décomposition.

Analyses.

I. — 0,3754 de substance donnent 1,2370 de CO_2 et 0,1896 d' H_2O .

II. — 0,3456 de substance donnent 1,1402 de CO_2 et 0,1784 d' H_2O .

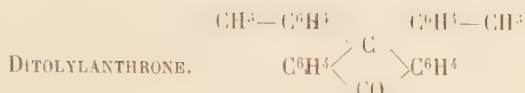
Calculé pour $\text{C}^{27}\text{H}^{20}\text{O}$		Trouvé	
		I	II
C 0/0	90,00	89,86	89,97
H 0/0	5,55	5,61	5,57

Déterminations cryoscopiques.

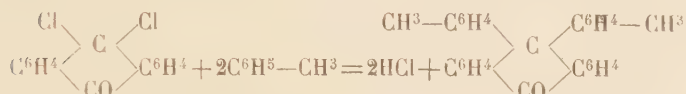
Nous avons déterminé le poids moléculaire de ce composé par la méthode Raoult, en employant comme dissolvant, la nitrobenzine (Constante 70).

Poids de la nitrobenzine.	36,512	36,512
Substance	0,411	0,615
Soit pour 100.	1,125	1,684
Abaissement observé.	0,22	0,33
Poids moléculaire trouvé.	357	357
Poids moléculaire calculé pour $\text{C}^{27}\text{H}^{20}\text{O}$		360

Dans les condensations du phényloxanthranol ou de ses homologues, avec le toluène ou la benzine, j'ai toujours constaté que cette dernière réagissait beaucoup plus difficilement que le toluène. Il semble que l'introduction d'un groupe méthyle dans le noyau benzénique en altère la symétrie, et communique en quelque sorte une mobilité plus grande à l'hydrogène dissymétrique, c'est-à-dire placé en para. C'est en effet par substitution de cet hydrogène que le toluène se soude aux autres radicaux.



Ce composé qui est isomérique avec la dibenzyle anthrone de Hallegarten et avec la phenyltolyle β méthylanthrone décrite plus loin, s'obtient en épuisant à chaud l'action de chlorure d'aluminium sur une solution à 20 0/0 de chlorure d'anthraquinone dans le toluène :



Dès les premières additions de chlorure d'aluminium, le mélange se colore en brun foncé et dégage d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique. La réaction est complète quand on a introduit une quantité de chlorure d'aluminium légèrement inférieure au poids de chlorure d'anthraquinone mis en œuvre. On verse alors le contenu du ballon dans un grand excès d'eau froide pour décomposer les combinaisons organométalliques et la solution toluénique qui s'est presque complètement décolorée est traitée à la méthode ordinaire.

La ditolylanthrone cristallisée dans la nitrobenzine se présente en gros cristaux transparents fondant à 235°, presque insolubles dans l'alcool et l'éther; la benzine, la nitrobenzine, le toluène et le chloroforme la dissolvent au contraire avec facilité, surtout à chaud.

Analyses.

0,3465 gr. de substance donnent 0,1860 d'H²O et 0,4365 de CO².

0,3871 gr. de substance donnent 0,2160 d'H²O et 0,2691 de CO².

Calculé pour C ²⁸ H ²² O		Trouvé	
		I	II
H 0/0	5,88	5,96	6,49
C 0/0	89,83	89,44	89,40

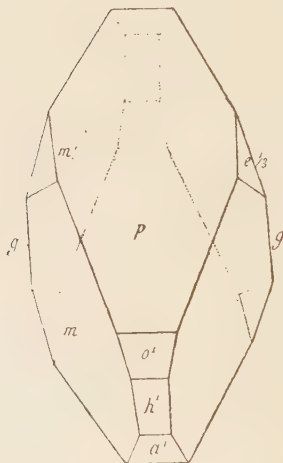
Déterminations cryoscopiques.

Les déterminations ont été faites au sein de la nitrobenzine, seul dissolvant qui permette d'opérer à froid avec des concentrations suffisantes.

	I	II
Poids de la nitrobenzine.	35,797	35,797
Substance	0,384	0,588
Soit pour 100.	1,072	1,642
Abaissement observé	0,20	0,30
Poids moléculaire trouvé	375	384
Poids moléculaire calculé pour $C^{28}H^{22}O$		374

Propriétés cristallographiques.

En prenant quelques précautions, on obtient facilement par cristallisation dans la nitrobenzine la ditolyanthrone en prismes assez volumineux que M. Minguin a eu l'obligeance de déterminer. Je lui en exprime ici tous mes remerciements.

Prisme clinorhombique.

Angle du prisme = $51^{\circ}22'$.

Inclinaison = $9^{\circ}30'$.

Pour $b = 1000$, $h = 1064$.

Les faces observées sont p m h_1 a_1 o_1 $e_{1/3}$.

Les faces $e_{1/3}$ manquent très souvent et quand elles existent elles sont peu développées.

Les faces o_1 et a_1 sont très développées.

La face a_1 a servi à déterminer les dimensions du prisme.

Pour la face o_1 on a trouvé :

$$1/z = 0,9849.$$

Pour la face $e_{1/3}$: $1/z = 3,06$.

Angles des normales.

$$mh_1 = 64^{\circ}, 49'$$

$$m m' = 51^{\circ} 22'$$

$$p o_1 = 43^{\circ}, 50'$$

$$o_1 h_1 = 36^{\circ}, 46'$$

$$a_1 p' = 55^{\circ}, 15'$$

$$p m = 85^{\circ}, 35'$$

$$p m' = 94^{\circ}, 15'$$

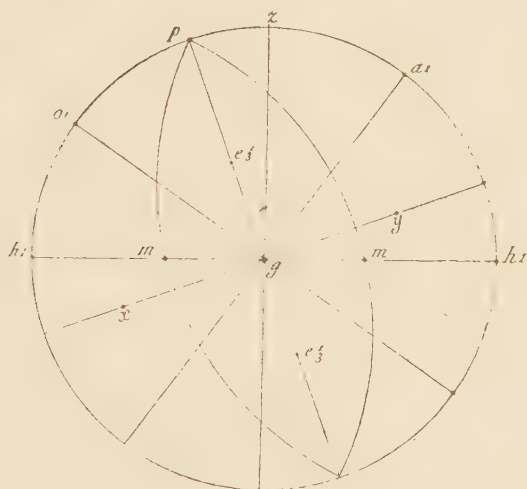
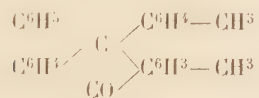
$$o_1 m = 69^{\circ}, 48'$$

$$a_1 m = 72^{\circ}, 42'$$

$$p e^{1/3} = 51^{\circ}$$

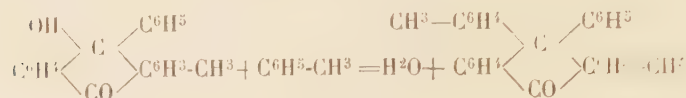
$$m e^{1/3} = 44^{\circ}, 30'$$

$$m' e^{1/3} = 48^{\circ}.$$

PHÉNYLTOLYL β . MÉTHYLANTHRONE.

Ce composé isomérique avec le précédent et avec la di-benzylanthrone de Hallgarten s'obtient par condensation

du toluène avec le phénylméthylloxanthranol au moyen de l'acide sulfurique concentré :



Le mode opératoire est identique à celui exposé en détail pour la préparation de la tolylphénylanthrone et j'ai fait également les mêmes observations en ce qui concerne les rendements.

Il se présente en petits cristaux incolores, sublimables sans décomposition, du moins quand on opère sur de faibles quantités de substance. Il diffère essentiellement de son isomère par une plus grande solubilité dans les mêmes véhicules et un point de fusion beaucoup moins élevé (fond à 176 ; l'isomère fond à 235).

Analyses.

I. — 0,1660 de substance donnent 0,0885 d'H²O et 0,5439 de CO².

II. — 0,2088 de substance donnent 0,1119 d'H²O et 0,6895 de CO².

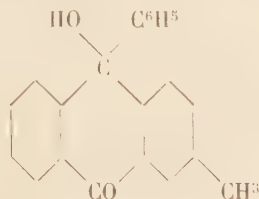
Calculé pour C ²⁸ H ²² O		Trouvé	
		I	II
H 0/0	5,88	5,92	5,95
C 0/0	89,83	89,35	90,05

Déterminations cryoscopiques.

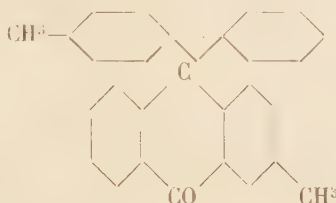
	I	II
Poids de la nitrobenzine.	35,444	35,444
Poids de substance	0,322	0,529
Soit pour 100.	0,9084	1,432
Abaissement observé	0,18°	0,29°
Poids moléculaire trouvé.	353	370
Poids moléculaire calculé pour C ²² H ²⁸ O		374

Comme ce composé dérive d'un phénylméthylloxanthranol auquel son mode de formation par l'acide p. tolyldi-

phénylméthane-o-carbonique de Hémiliam, impose la formule de constitution suivante :

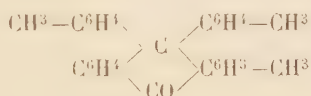


et que, d'autre part, nous admettons que dans les condensations du toluène, la soudure s'effectue toujours en para vis-à-vis du groupe méthyle, nous sommes conduits à formuler notre anthrone :



Ce serait donc un composé à carbone assymétrique formé sans doute à parties égales des deux stéréoisomères.

DITOLYL β . MÉTHYLANTHRONE.



Nous avons déjà signalé la formation de ce composé comme produit secondaire de la préparation de la ditolyl-phtalide par le chlorure de phtalyle. Nous avons décrit à cette occasion la méthode que nous avons employée pour l'isoler.

On l'obtient encore avec des rendements variables et dépendant essentiellement de la quantité de substance sur laquelle on opère, en condensant le toluène avec le tolyl β méthyl-oxanthranol en présence d'acide sulfurique concentré :



Enfin on peut encore préparer la ditolyl β . méthylantrone par condensation directe du tétrachlorure de phtalyle avec le toluène :

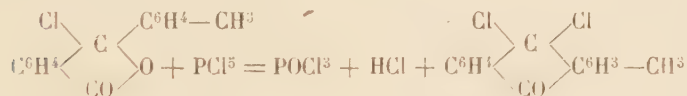


On dissout à chaud une partie de tétrachlorure de phtalyle bien pur dans cinq parties de toluène et à la solution maintenue vers 60° on introduit par petites portions du chlorure d'aluminium finement pulvérisé jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne détermine plus de dégagement appréciable d'acide chlorhydrique. On reprend alors par l'eau qui décolore presque complètement la solution toluénique lorsqu'on a opéré avec des produits bien purs ; on lave successivement cette solution à la soude étendue, puis à l'eau pure et on la concentre jusqu'à cristallisation. Après refroidissement complet, on essore la bouillie cristalline ainsi obtenue et on purifie facilement le produit par quelques cristallisations dans un mélange d'alcool et de toluène. Les rendements en produit pur atteignent 80 0/0 environ du poids de tétrachlorure employé.

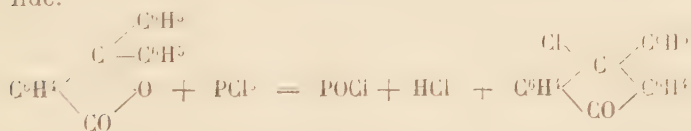
Je ferai remarquer que ce mode de préparation de la ditolyl β . méthylantrone, vient à l'appui de la formule de constitution dissymétrique que M. Haller et moi avons proposé pour le tétrachlorure de phtalyle, la formule symétrique ne pouvant rendre compte de la formation de cette anthrone. Aussi, il eut été intéressant de scinder cette condensation en plusieurs phases, en arrêtant l'opération avant d'avoir épuisé l'action du chlorure d'aluminium sur le mélange. Comme dans la préparation de la diphénylantrone, nous aurions pu, sans doute, isoler comme composés intermédiaires la β . méthylanthraquinone et le tolil β . méthylanthranol. Le manque de

tétrachlorure de phtalyle dont la préparation est assez pénible, ne nous a malheureusement pas permis de faire cette étude que nous nous réservons de poursuivre dès que nous disposerons de quantités suffisantes de tétrachlorure de phtalyle.

Je dois encore signaler la formation purement accidentelle de ditolyl β . méthylanthrone dans une préparation de ditolylphtalide au moyen du chlorure de l'acide paratoluyl-o-benzoïque. Pour obtenir ce chlorure on avait employé par erreur une quantité de pentachlorure de phosphore plus considérable que ne l'exigeait la théorie. Dans ces conditions, on a constaté dans la condensation ultérieure avec le toluène, à côté de ditolylphtalide, produit principal, la présence de 50% environ de ditolylméthylanthrone. Ce fait tendrait à prouver qu'en présence d'un excès de pentachlorure de phosphore, le chlorure de l'acide p. toluyl-o-benzoïque se transforme en β . méthylanthrone dichlorée ou chlorure de β . méthylanthraquinone.



réaction entièrement parallèle à celle qui donne naissance au chlorure de phényloxanthranol avec la diphenylphtalide.



La ditolyl β . méthylanthrone est presque insoluble dans l'alcool, l'éther et la ligroïne; elle se dissout au contraire facilement à chaud dans le chloroforme, la benzine, le toluène et la nitrobenzine qui l'abandonnent par refroidissement en petits cristaux blancs, brillants, fondant à 217° corrig. et difficilement sublimables.

Analyses

I. — 0,3822 gr. de substance donnent 0,2163 d'H₂O et 1,2552 de CO₂.

II. — 0,4021 gr. de substance donnent 0,2596 d'H₂O et 1,3220 de CO₂.

Calculé pour C ²⁹ H ²⁴ O.		Trouvé	
		I	II
H 0/0	6,48	6,28	6,30
C 0/0	89,69	89,55	89,65

Déterminations cryoscopiques.

Poids de nitrobenzine	33,469	37,947
Substance	0,317	0,548
Soit pour 100.	0,9471	1,444
Abaissment observé	0,46	0,27
Poids moléculaire trouvé	444	374
Poids moléculaire calculé pour C ²⁹ H ²⁴ O		388

Produits nouveaux décrits dans le travail précédent et préparations nouvelles de produits déjà connus.

Nous avons reproduit la tolylphenylphtalide et la ditolylphtalide par condensation du toluène avec les chlorures des acides benzoylbenzoïque et toluyl-o-benzoïque ; nous nous sommes appuyés sur ce nouveau mode de formation de la ditolylphtalide pour attribuer à ce dernier acide une formule de constitution analogue à celle proposée autrefois par nous pour l'acide benzoylbenzoïque.

Nous avons préparé par deux procédés différents l'acide ditolylphenylméthane-o-carbonique et étudié son sel de Baryte.

Nous avons obtenu également par deux procédés différents, un acide tolyldiphénylméthane-o-carbonique isomérique avec celui d'Hémiliam et donnant par condensa-

tion les mêmes anthranol et oxanthranol. La comparaison de notre acide avec celui obtenu par Gresly et que cet auteur considère également comme acide para-tolyldiphénylméthane-o-carbonique, nous a fait remarquer le curieux phénomène de la substitution d'un radical tolyle par un radical phényle sous l'influence du chlorure d'aluminium.

Nous avons reproduit, par distillation sèche de ces acides avec la baryte anhydre le paratolyldiphénylméthane, et le ditolyphénylméthane obtenus par Hémiliam, Thorner et Zincke par d'autres procédés.

Préparation de son sel de Baryte.

Préparation du tolyl β . méthyle oxanthranol.

Nous avons préparé la phényltolylanthrone par deux procédés, la ditolyl et la phényltolyl. β . méthylanthrone par un seul procédé.

Enfin, nous avons décrit trois procédés différents conduisant à la ditolyl β . méthylanthrone. Nous nous sommes appuyés sur son mode de formation par le tétrachlorure de phtalyle pour justifier la formule de constitution dissymétrique que nous avons attribuée à ce chlorure.

Vu et approuvé :

Nancy, le 30 janvier 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
E. BICHAT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 31 janvier 1896.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE NANCY,
A. GASQUET.

SECONDE THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Equivalence de la chaleur et du travail. — De l'énergie
et de sa conservation.

Vu et approuvé :

Nancy, le 31 janvier 1896.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

E. BICHAT.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 31 janvier 1896.

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE NANCY,

A. GASQUET.
